

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3694678号
(P3694678)

(45) 発行日 平成17年9月14日(2005.9.14)

(24) 登録日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 0 5 D 7/24

B 0 5 D 7/24 3 0 3 E

A 0 1 N 25/30

A 0 1 N 25/30

B 0 1 F 17/22

B 0 1 F 17/22

C 0 7 C 235/06

C 0 7 C 235/06

C 0 7 C 235/14

C 0 7 C 235/14

請求項の数 25 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-92097(P2002-92097)
 (22) 出願日 平成14年3月28日(2002.3.28)
 (65) 公開番号 特開2002-371242(P2002-371242A)
 (43) 公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)
 審査請求日 平成14年3月28日(2002.3.28)
 (31) 優先権主張番号 09/820397
 (32) 優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CH
 EMICALS INCORPORATE
 D
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード
 7 2 0 1
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人 100080355
 弁理士 西村 公佑
 (74) 代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司

最終頁に続く

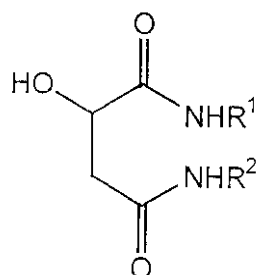
(54) 【発明の名称】 低起泡性のN, N' - ジアルキルマラミド湿潤剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面を部分的にまたは完全にコートするための、無機または有機化合物と、組成物の平衡表面張力を低下させる界面活性剤とを含有する水をベースとする組成物のコーティングを施す方法において、下記の構造

【化1】



(式中、R¹およびR²は、C₄～C₁₀のアルキル基であり、R¹およびR²の少なくとも1つがC₄～C₁₀の分枝アルキル基である)

のリンゴ酸のN, N' - ジアルキルアミドを界面活性剤として使用することからなる改良された上記方法。

【請求項2】

水をベースとする組成物が、水性有機コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用組成物および電子工業用クリーニング組成物からなる群から選択され、そしてジアルキルマラミドが水をベースとする組成物の 0.001 ~ 20 重量% 存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ジアルキルマラミドの水溶液が、Wilhelmyプレート法で 25 の水中 5 重量% 以下の濃度で 52 ダイン/cm より小さい平衡表面張力を示す請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

R^1 および R^2 が同一である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

R^1 および R^2 が C_4 の分枝アルキル基である請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

R^1 および R^2 が C_5 の分枝アルキル基である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

R^1 および R^2 が C_8 の分枝アルキル基である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

アルキル基がイソブチルである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

アルキル基がイソペンチルである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

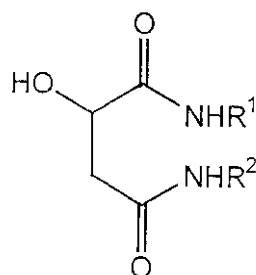
アルキル基が 2-エチルヘキシルである請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 11】

無機鉱物若しくは顔料である無機化合物、または顔料、重合可能なモノマー、オリゴマー樹脂、ポリマー樹脂、洗浄剤、除草剤、殺虫剤、殺真菌剤、若しくは植物成長変更剤である有機化合物と、組成物の表面張力を低下させる以下の構造

【化 2】



30

(式中、 R^1 および R^2 は、 $C_4 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、 R^1 および R^2 の少なくとも 1 つが $C_4 \sim C_{10}$ の分枝アルキル基である)

を有するリンゴ酸の N, N' - ジアルキルアミドとを水中に含有する水性組成物。

【請求項 12】

ジアルキルマラミドの水溶液が、Wilhelmyプレート法で 25 の水中 5 重量% 以下の濃度で 52 ダイン/cm より小さい平衡表面張力を示し、またジアルキルマラミドが水性組成物の 0.001 ~ 10 重量% 存在する請求項 11 に記載の水性組成物。

40

【請求項 13】

R^1 および R^2 が C_4 の分枝アルキル基である請求項 11 に記載の水性組成物。

【請求項 14】

R^1 および R^2 が C_5 の分枝アルキル基である請求項 11 に記載の水性組成物。

【請求項 15】

R^1 および R^2 が C_8 の分枝アルキル基である請求項 11 に記載の水性組成物。

【請求項 16】

R^1 および R^2 がともに $C_5 \sim C_{10}$ の分枝アルキル基である請求項 11 に記載の水性組成

50

物。

【請求項 1 7】

アルキル基がイソブチルである請求項 1 3 に記載の水性組成物。

【請求項 1 8】

アルキル基がイソペンチルである請求項 1 4 に記載の水性組成物。

【請求項 1 9】

アルキル基が 2 - エチルヘキシルである請求項 1 5 に記載の水性組成物。

【請求項 2 0】

以下の成分：

顔料分散剤、粉碎樹脂またはこれらの混合物 0 ~ 5 0 重量％、

10

着色顔料、エクステンダー顔料、腐食防止顔料、他の種類の顔料またはこれらの混合物 0 ~ 8 0 重量％、

水担持性、水分散性または水溶性の樹脂またはこれらの混合物 5 ~ 9 9 . 9 重量％、

滑動添加剤、抗菌剤、処理助剤、消泡剤またはこれらの混合物 0 ~ 3 0 重量％、

凝集溶媒または他の溶媒 0 ~ 5 0 重量％、

界面活性剤、湿潤剤、流動および平坦化剤またはこれら混合物 0 . 0 1 ~ 1 0 重量％、および

ジアルキルマラミド 0 . 0 1 ~ 2 0 重量％

を含有するコーティング組成物を水性媒体中に 3 0 ~ 8 0 重量％含む水性の有機コーティング組成物である請求項 1 1 に記載の組成物。

20

【請求項 2 1】

以下の成分：

顔料 1 ~ 5 0 重量％、

顔料分散剤、粉碎樹脂またはこれらの混合物 0 ~ 5 0 重量％、

樹脂溶液媒体中の粘土ベース 0 ~ 5 0 重量％、

水担持性、水分散性または水溶性の樹脂またはこれらの混合物 5 ~ 9 9 重量％、

凝集溶媒または他の溶媒 0 ~ 3 0 重量％、

処理助剤、消泡剤、溶解化剤またはこれらの混合物 0 . 0 1 ~ 1 0 重量％、

界面活性剤、湿潤剤またはこれらの混合物 0 . 0 1 ~ 1 0 重量％、および

ジアルキルマラミド 0 . 0 1 ~ 2 0 重量％

30

を含有するインク組成物を水性媒体中に 2 0 ~ 6 0 重量％含む水性のインク組成物である請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

以下の成分：

除草剤、殺虫剤、植物成長変更剤またはこれらの混合物 0 . 1 ~ 5 0 重量％、

界面活性剤 0 . 0 1 ~ 1 0 重量％、

染料 0 ~ 5 重量％、

増粘剤、安定剤、共界面活性剤、ゲル化防止剤、消泡剤またはこれらの混合物 0 ~ 2 0 重量％、

凍結防止剤 0 ~ 2 5 重量％、および

40

ジアルキルマラミド 0 . 0 1 ~ 5 0 重量％

を含有する農業用組成物を水性媒体中に 0 . 0 1 ~ 8 0 重量％含む水性の農業用組成物である請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

以下の成分：

フィルム形成性、水溶性の巨大分子 0 . 0 5 ~ 1 0 重量％、

水溶性であるか、水溶性にすることができる、炭素原子 2 ~ 1 2 を有するアルコール、グリコールまたはポリオール 1 ~ 2 5 重量％、

水溶性の有機酸、無機酸またはこれらの塩 0 . 0 1 ~ 2 0 重量％、

水 3 0 ~ 7 0 重量％、および

50

ジアルキルマラミド 0.01 ~ 5 重量 %
を含有する水性のファウンテン溶液である請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 24】

以下の成分：

ポリマー樹脂 50 ~ 99 重量 %、

粘着剤 0 ~ 50 重量 %、

消泡剤 0 ~ 0.5 重量 %、および

ジアルキルマラミド 0.5 ~ 2 重量 %

を含有する接着剤組成物を水性媒体中に 30 ~ 65 重量 % 含む水性接着剤組成物である請求項 11 に記載の組成物。

10

【請求項 25】

以下の成分：

テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 0.1 ~ 3 重量 %、

フェノール化合物 0 ~ 4 重量 %、および

ジアルキルマラミド 10 ~ 10,000 ppm

を水性媒体中に含有する水性の電子工業用クリーニング組成物である請求項 11 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

20

本発明は水をベースとする系の表面張力を低下するためにジアルキルマラミドを使用することに関する。

【0002】

【発明の背景】

表面張力の低下は実際の処方物中での基質の濡れの増大につながるもので、水の表面張力を低下する能力は、水担持性コーティング、インク、接着剤、ファウンテン (fountain) 溶液および農業用処方物中で極めて重要である。水をベースとする系での表面張力の低下は、界面活性剤の添加によって一般に達せられる。界面活性剤の添加から得られる性能上の特質には、強化された表面被覆、より少ない欠陥、そして一層均一な分布がある。平衡表面張力の性能は、系が静止している時に水性の系における表面張力を低下させる界面活性剤の重要な指標である。

30

【0003】

伝統的な、アルキルフェノールエトキシレート、アルコールエトキシレートまたはエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体のような非イオン界面活性剤、およびナトリウムジアルキルスルホスクシネートのような陰イオン界面活性剤は、平衡表面張力の性能が良好である。しかしながら、これらの界面活性剤の多くは発泡性であり、またこのことは、コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、電子工業用の化学薬品およびクリーニング処方物のような応用などで問題となりうる。なぜならこれらの応用では起泡が表面欠陥、劣悪な接着性、および処理の困難につながるおそれがあるからである。加えて、陰イオン界面活性剤は仕上げられたコーティングに水感受性を付与することができる。

40

【0004】

高性能の界面活性剤の開発に加えて、環境特性が改善された界面活性剤に対する関心が産業界にかなりある。環境上の関心のため、代替物が入手できるようになるにつれ、環境と両立する界面活性剤の使用が増大している。さらにアルキルフェノールエトキシレート (APE) 界面活性剤のようなさほど好ましくない製品の使用は衰微しつつある。このことは、不完全な生物分解性そして APE 界面活性剤が内分泌模擬体 (endocrine mimics) として機能するのではないかと疑いに一部由来する。高性能で、環境に優しい界面活性剤に対する要求は、新規な界面活性剤の開発における努力を刺激してきた。この研究から、アルキルポリグリコシド (APG) 界面活性剤と称される 1 群の新規な界面活性剤が、慣

50

用の界面活性剤に比べて容易に生物分解されることができ、環境に優しい代替物として出現している。これらの物質は発泡性である可能性があり、従って、多くのコーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業での応用ならびに電子工業での化学的な応用およびクリーニングに関しては好適でない。なぜならこれらの応用において、泡の発生は好ましくないからである。

【 0 0 0 5 】

従って、優れた表面張力低下能力と低起泡性を示す界面活性剤を得るのが好ましいのみならず、このような新規な界面活性剤が環境に優しいことが極めて好ましい。そのうえ、環境に優しい界面活性剤を開発することにはかなりの興味があるので、必須的である特質は、この新規界面活性剤が上記の好ましい性能上の特性を有するのみならず、天然産の化合物またはその合成した同等物から誘導されもすることであろう。

10

【 0 0 0 6 】

コーティング、インク、接着剤、農業用処方物ならびに電子工業での化学物質およびクリーニングのような応用で表面張力を低下することの重要性は技術上十分に評価されている。低エネルギーのまたは汚染された基質を濡らすことが望まれる場合、起泡を生じることなく水性媒体の表面張力を低下する能力は、決定的である。Additives for Water-based Coatings, D.R. Karsa, ed., Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1990, pp. 1-29中の『Additives for Water-based Coatings-A Polymer Chemist's View』と題するJ.C. Padgetの論文では、プラスチックあるいは油の付着したスチールのような低エネルギー物質上での濡れを確保するために水性の系の表面張力を低下する際の界面活性剤の重要性が強調されている。

20

【 0 0 0 7 】

グラフィックアートにおいては、界面活性剤は水性媒体の表面張力を低下し、従ってプラスチック、コートされた紙、コートされたボール紙、および箔のような低エネルギーの基材上での印刷を助けまた分散体をつくるために顔料を濡らすのを助けることが周知である。Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement, Marcel Dekker, Inc., 1990には、小さい顔料粒子の周りからの空気の追い出しを行いまた顔料表面を濡らさせそしてその上で広げさせるために、湿潤性および表面張力の低下の必要性に関する主題に全章が当てられている。界面活性剤は、オフセット印刷において印刷板の疎水性領域を湿らすための湿潤剤として働くことが知られており (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A22, 1993, pp. 143-156中のR. Kubler, 『Printing Ink』)、またいくつかの界面活性剤はフレキソ印刷および輪転グラビアの印刷インク中のインクファウンテン中での発泡を減少するのに有益であることが知られている (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 14, pp. 482-503中のR.W. Bassemir, et al., "Inks")。

30

【 0 0 0 8 】

さらに、半導体製造工業の要求は高性能の界面活性剤およびフォトレジスト現像剤処方物に対する需要につながった。ラインフィーチャ (line feature) がより小さい寸法へと縮小するにつれ、またフォトレジスト基板物質の性質が一層脂肪族性になる (つまり表面エネルギーが一層小さくなる) につれ、水性の現像剤溶液が表面張力低下剤を含んで処方されることがますます多くなる。より大きなウェーファ寸法に向かうほど顕著になる、この現像剤に対するさらなる要求は、これが低起泡性を示すことである。このことは、現像剤溶液を施すときに、現像剤がますます大きな領域に噴霧されるいわゆるスプレイパッドル (spray puddle) 技術が使用される場合、特に重要である。パッドル技術または浸漬技術が用いられる場合でさえ、フォトレジストの表面上に溶液を広げる際の微細気泡が欠陥を生じる可能性がある。水性処理媒体を使用する電子工業での他の応用もまた良好な濡れと低起泡性とか利益を受けるであろう。

40

【 0 0 0 9 】

テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) は、Microlithography, Science and Technology, J.R. Sheats and B.W. Smith, editors, Marcel Dekker, Inc., 19

50

98, pp. 551-553によると、フォトレジストを現像するためのアルカリ水溶液中のえり抜きの化学物質である。現像時間を短縮しそして浮渣を減少し、また表面の濡れを改善するために、界面活性剤が水性のTMAH溶液に添加される。

【0010】

マラミドとも称されるリンゴ酸(2-ヒドロキシブタン二酸)のアミドは数少ない例が知られている。L-リンゴ酸は、リンゴ、カキ、マルメロおよびスイカを含む多くの果物中で優勢を占める酸として天然に産出する。この酸は米国のFDAによってGRAS (Generally Recognized As Safe) に分類されまた食品の酸味剤として普通に使用される。L-リンゴ酸は、カラゲーニン中の固定化されたBrevibacterium flavumを使用することにより水性のフマル酸から商業的に製造される。ラセミ型のDL-リンゴ酸も知られている。これは高温および高压でマレイン酸を水和することにより製造される。

10

【0011】

文献にはリンゴ酸アミドが報告されている。しかしながら、水性媒体中の表面張力を低下するマラミドの能力は従来研究されてはいず、あるいは得られていない。

Dermer and George, Proceedings of the Oklahoma Academy of Science, 1972, 52, pp. 66-69には、マレエートエステルを第1級アミンと反応させることによるいくつかのマラミドの製造が記載されている。エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、ヒドロキシエチルおよびベンジルアミンをベースとするマラミドが単離されまた構造解析がなされた。

【0012】

DE 4424533 A1は、脂肪族アルキルアミンから誘導されるある種のマラミドを含めて、オリゴヒドロキシジカルボン酸誘導体を皮膚手入れ製品中の合成バリアとして広範に開示している。

20

US 5,359,129は、ラウリルマラミドのアセテートを特に含めて多くのリンゴ酸誘導体、およびこのような組成物を使用する乾癬を治療する方法を開示している。

US 5,776,494は、非水性の医薬組成物中のゲル化剤としてジカルボン酸およびトリカルボン酸のアルキルアミドの使用を開示している。

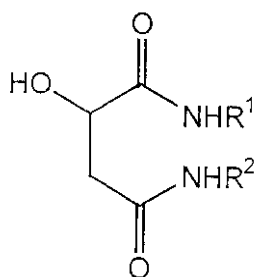
【0013】

【発明の概要】

本発明は、下記の構造

【化3】

30



(式中、R¹およびR²は、C₄~C₁₀のアルキル基であり、またR¹およびR²の少なくとも1つがC₄~C₁₀の分枝アルキル基であるのが好ましい)

40

の、本記載でマラミドと称するリンゴ酸のN,N'-ジアルキルアミドを有効量含めることにより、表面張力が低下した有機または無機化合物を含有する水をベースとする組成物、特に水性の有機コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用組成物または電子工業用クリーニング組成物を提供する。マラミドの水溶液は、Wilhelmyプレート法によるとき、25℃の水中5重量%以下の濃度で52ダイン/cmより小さい平衡表面張力を示すことも好ましい。表面張力を測定するWilhelmyプレート法は、参照によって本記載に加入されているAnn. Phys. 1863, 119, 177中のL. Wilhelmyの論文に記載されている。

【0014】

本発明者はその発明の目的に関して、『水をベースとする』、『水性の』または『水性媒

50

体』とは、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%の水を含有する溶媒または液状分散媒体を意味する。

これらのマラミド化合物を含めることによりこのような水性組成物の平衡表面張力を低下する方法もまた提供される。

水をベースとする無機または有機化合物を含有する組成物であって、この組成物の平衡表面張力を低下するために上記の構造を有するマラミド化合物を有効量含有する組成物のコーティングを表面に施してそれを部分的または完全にコートする方法もまた提供される。

【0015】

水をベースとするコーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、およびフォトレジスト現像剤組成物を含む電子工業用の化学処方物およびクリーニング処方物のような水をベースとする有機化合物含有組成物中にこのマラミドを使用することに関連して顕著な利点があり、この利点には、

- ・基質表面をよく濡らしつつ各種の基質に施されることができる水担持性のコーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、および電子工業用化学処方物。
- ・ゆず膚および流動/平坦化欠陥のようなコーティングまたは印刷での欠陥の減少。
- ・良好な湿潤および極めて低い発泡性をもたらす、フォトレジスト現像剤溶液を含め、表面張力が低い電子工業用の水性のクリーニングおよび処理溶液。
- ・表面張力を低下することができる低起界面活性剤。
- ・天然の、再生可能な資源から得られる界面活性剤を使用し、従って、このような処方物が環境に対して有利になる水担持性組成物。

【0016】

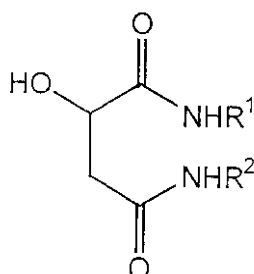
これらの物質は、その界面活性特性および発泡を抑制する能力のため、表面張力の低下および低起泡性が重要である多くの応用におそらく適用可能である。低起泡性が重要であるこのような応用には、低起泡特性が特に有利である繊維の染色、繊維の精練、およびキヤー煮沸のような様々な湿式の織物操作が含まれ、これらの物質は石鹼、水をベースとする香料、シャンプー、洗剤、化粧品および、これらの物質が表面張力を低下すると同時に実質的に起泡しない能力が極めて好ましい食品処理にも応用されることもできる。

【0017】

【発明の詳述】

本発明は、有機化合物を含有する水をベースとする組成物、特に、ポリマー樹脂、洗剤、除草剤、殺真菌剤、殺虫剤または植物成長変更剤のような有機化合物を含有するコーティング、インク、ファウンテン溶液、接着剤、農業用組成物、およびフォトレジスト現像剤組成物中での平衡表面張力を低下するために、構造

【化4】



(式中、 R^1 および R^2 は、 $C_4 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、 R^1 および R^2 の少なくとも1つが $C_4 \sim C_{10}$ の分枝アルキル基、好ましくは $C_5 \sim C_{10}$ の分枝アルキル基、最も好ましくは $C_5 \sim C_8$ の分枝アルキル基である)

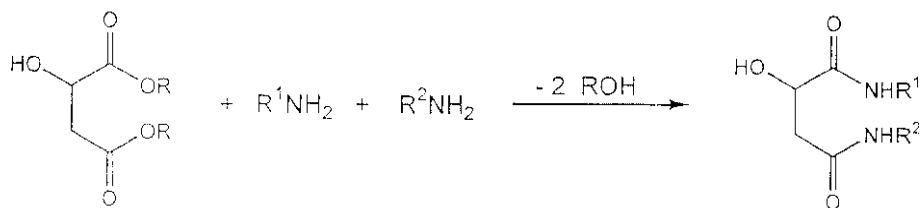
を有するN,N'-ジアルキルアミド化合物を使用することに関する。マラミドの水溶液は、Wilhelmyプレート法を用いるとき、25の水中5重量%以下の濃度で52ダイン/cmより小さい平衡表面張力を示す。

【0018】

本発明の1つの局面では、上式のマラミドは平衡表面張力を低下しつつほとんどまたは全く発泡しない優れた能力を示す。

これらの物質は第1級アミンをリンゴ酸またはそのエステルと反応させることにより製造される。この反応は以下のように説明される。

【化5】



10

アミノ化反応は、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 2, pp. 348-351中に記載されているように様々な条件を用いて実施されることができる。好ましい方法にはプロトン溶媒中でリンゴ酸エステルを2当量またはそれより多いアミンと反応させることが含まれる。

【0019】

少なくとも1つのC₄～C₁₀分枝アルキルアミンを含有する第1級アミンまたはその混合物がすべて、本発明のN,N'-ジアルキルマラミドを製造するために利用することができる。炭素を5～10個有するアミンが好ましくまた5～8個有するアミンが特に好ましい。N,N'-ジアルキルマラミドはアミドアルキル炭素原子を全部で8～20個含んでよく、アミドアルキル炭素を全部で10～20個含むものが好ましくまたアミドアルキル炭素を全部で10～16個含むものが特に好ましい。好適なアルキル基は、物質に表面活性（つまり、水の表面張力を低下する能力）を付与するのに十分ではあるが、物質が表面張力を低下する能力が、特定の応用にとって不十分である程度まで溶解度を低下するには不十分な炭素を有すべきである。本発明を実施する場合一般に、得られるN,N'-ジアルキルマラミドが所望の表面張力低下を可能にする溶解度を有するようにアミドアルキル基を選定するのが好ましい。

20

【0020】

本発明のマラミドのアルキル基は同一であっても異なってもよく、またアルキル基の少なくとも1つが分枝アルキル基である限り、線状または分枝状であってよい。好適な分枝アルキル基の例はイソブチル、第2級ブチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-メチルブチル、3-メチル-2-ブチル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、2-エチルブチル、4-メチル-2-ペンチル、2-エチルヘキシルなどである。特にR¹=R²=イソペンチルでありまたR¹=R²=2-エチルヘキシルである場合、マラミド誘導体のうち、アミドアルキル炭素を全部で10～20個含むものが最も好ましい。

30

【0021】

無機または有機化合物を含有する水をベースとする組成物の平衡表面張力を低下するのに有効な量のジアルキルマラミド化合物が添加される。このような有効量は水性組成物の0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%、そして最も好ましくは0.05～5重量%の範囲であってよい。当然ながら、最も有効な量は特定の応用およびマラミドの溶解度に依存するであろう。

40

【0022】

ジアルキルマラミドは、無機鉱物、顔料もしくは顔料である有機化合物、付加モノマー、縮合モノマーおよびビニルモノマーのような重合性モノマー、オリゴマー樹脂、ポリマー樹脂、洗浄剤、苛性クリーニング剤、除草剤、殺真菌剤、殺虫剤、または植物成長変更剤である有機化合物を水中に含有する水性組成物中使用するのに好適である。

本発明のジアルキルマラミドを含有する、以下の水をベースとする有機コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用組成物およびフォトレジスト現像剤組成物にお

50

いては、このような組成物の別に列挙する成分は当該技術での研究者にとって周知である物質である。

【0023】

本発明のジアルキルマラミド界面活性剤が添加されることができる、保護または装飾用の水をベースとする典型的な有機コーティング組成物は、以下の成分を含有するコーティング組成物を水性媒体中に30～80重量%含むであろう。

水をベースとする有機コーティング組成物

0～50重量%	顔料分散剤/粉碎樹脂	
0～80重量%	着色顔料/エクステンダー顔料/腐食防止顔料/他種類の顔料	
5～99.9重量%	水担持性/水分散性/水溶性樹脂	10
0～30重量%	活動添加剤/抗菌剤/処理助剤/消泡剤	
0～50重量%	凝集性のまたは他の溶媒	
0.01～10重量%	界面活性剤/湿潤剤/流動および平坦化剤	
0.01～5重量%	ジアルキルマラミド	

【0024】

本発明のジアルキルマラミド界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的なインク組成物は、以下の成分を含有するインク組成物を水性媒体中に20～60重量%含有するであろう。

水をベースとするインク組成物

1～50重量%	顔料	20
0～50重量%	顔料分散剤/粉碎樹脂	
0～50重量%	好適な樹脂溶液ベヒクル中の粘度ベース	
5～99.9重量%	水担持性/水分散性/水溶性樹脂	
0～30重量%	凝集性溶媒または他の溶媒	
0.01～10重量%	界面活性剤/湿潤剤	
0.01～10重量%	処理助剤/消泡剤/溶解化剤	
0.01～5重量%	ジアルキルマラミド	

【0025】

本発明のジアルキルマラミド界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的な農業用組成物は、以下の成分を含有する農業用組成物を水性媒体中に0.1～80重量%含有するであろう。

水をベースとする農業用組成物

0.1～50重量%	殺菌剤、殺虫剤、除草剤または植物成長変更剤	30
0.01～10重量%	界面活性剤	
0～5重量%	染料	
0～20重量%	増粘剤/安定剤/共界面活性剤/ゲル化防止剤/消泡剤	
0～25重量%	凍結防止剤	
0.01～50重量%	ジアルキルマラミド	

【0026】

平板印刷用の水をベースとする典型的なファウンテン溶液は以下の成分を含有する。

40

水をベースとするファウンテン溶液

- 0.05～10重量% フィルム形成性で、水溶性の巨大分子
- 1～25重量% 水溶性または水溶性化可能な2～12個の炭素原子を有する
アルコール、グリコールまたはポリオール
- 0.01～20重量% 水溶性の有機酸、無機酸またはこれらの塩
- 30～70重量% 水
- 0.01～5重量% ジアルキルマラミド

10

【0027】

本発明のジアルキルマラミド界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的な接着剤組成物は、以下の成分を含有する接着剤組成物を水性媒体中に30～65重量%含有するであろう。

水をベースとする接着剤

- 50～99重量% ポリマー樹脂（SBR、VAE、アクリル）
- 0～50重量% 粘着剤
- 0～0.5重量% 消泡剤
- 0.5～2重量% ジアルキルマラミド

20

【0028】

本発明のN,N'-ジアルキルマラミド界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的なフォトレジスト現像剤または電子工業用クリーニング組成物は以下の成分を含有するであろう。

水をベースとするフォトレジスト現像剤

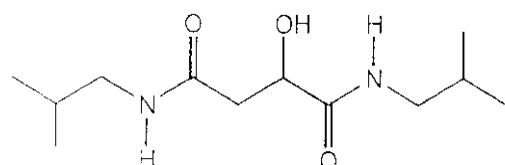
- 0.1～3重量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド
- 0～4重量% フェノール樹脂
- 88～99重量% 水
- 10～5000ppm ジアルキルマラミド

【0029】

実施例1～3は本発明の様々なN,N'-ジアルキルマラミドの合成を例解する。すべてのN,N'-ジアルキルマラミドを合成し、次いでNuclear Magnetic Resonance (NMR) 分光法によって特性把握した。調製したすべてのマラミドは純度85～>99%であった。

実施例1

【化6】



40

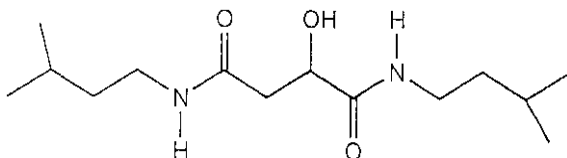
イソ-ブチルアミンをジエチルDL-マレエートと反応させることによりN,N'-ジ-イソ-ブチルDL-マラミドを製造した。ジエチルDL-マレエート（5.229g、1当量）とイソ-ブチルアミン（14.058g、7当量）とを丸底フラスコに入れた。透明な明黄色の溶液を室温で24時間攪拌した後、溶液から白色の固形物が沈殿した。固形物を濾過し、ヘキサン（3×25mL）で洗浄しそして真空下で乾燥した（1.96g、収率29%）。NMR分析によると生成物の純度は>99%であった。

【0030】

実施例2

50

【化 7】



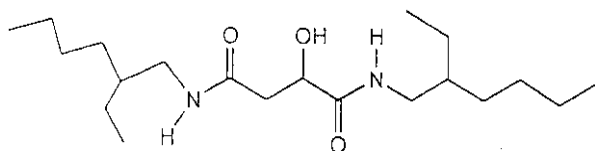
イソ - ペンチルアミンをジエチル DL - マレエートを反応させることにより N , N ' - ジ - イソ - ペンチル DL - マラミドを製造した。ジエチル DL - マレエート (20.013 g、0.1052 モル、1 当量) とイソ - ペンチルアミン (27.778 g、3.03 当量) とを丸底フラスコに入れた。過剰のアミンを真空下での加熱によって除去する前に、透明な明黄色の溶液を室温で 20 時間撹拌した。白色の口ウ様固形物を得た。固形物をヘキサン (4 × 100 mL) で摩砕し、そして各々の摩砕の後、ガラスフリットを通じて生成物を濾過した。最後に、物質を丸底フラスコ内に移しそして白色固形物を真空下で 1 時間にわたって加熱 (< 100) しつつ乾燥して残留するアミンおよびヘキサン (28.99 g、収率 ~ 100 %) をすべて除去した。NMR 分析によると生成物の純度は ~ 100 % であった。

10

【 0031】

実施例 3

【化 8】



20

2 - エチルヘキシルアミンをジエチル DL - マレエートを反応させることにより N , N ' - ジ - 2 - エチルヘキシル DL - マラミドを製造した。ジエチル DL - マレエート (10.009 g、1 当量)、メタノール (31 mL)、および 2 - エチルヘキシルアミン (13.602 g、2.00 当量) を丸底フラスコに入れた。透明な明黄色の溶液を室温で 7 日間撹拌し、次いでメタノールとエタノールとを真空で除去した。濃縮された反応混合物を 70 で 8 時間還流した。残留するエタノールを真空で除去して透明で琥珀色の液体を得た (8.77 g、収率 47 %)。生成物の純度は ~ 85 - 90 % であった。¹H および ¹³C NMR および GC / MS 分析によると、半アミド / 半エステルは生成物混合物の残部を占めることが分かった。

30

【 0032】

実施例 4 ~ 6

実施例 1 ~ 3 の物質の蒸留水中の飽和溶液を用意した。溶液を ~ 24 時間震盪した後、不溶物質を濾過によって除去した。L. Wilhelmy, Ann. Phys. 1863, 119, 177中に記載されている Wilhelmy プレート法を使用することにより平衡表面張力データを得た。

40

限界的な平衡表面張力を表 1 に示す。限界平衡表面張力は使用する界面活性剤の量に関係なく所与の界面活性剤に対して与えることができる水中での最低の表面張力をあらわした界面活性剤の有効性を評価するために用いられる。表面張力がより小さいと、低エネルギー表面に処方物を施す際の欠陥を無くすることを可能にするであろう。

【 0033】

【表 1】

表 1

実施例	化合物	限界平衡 表面張力 (ダイン/cm)	溶液中の 界面活性 剤濃度
	水	72.1	—
4	ジ-イソブチルDL-マラミド (実施例1)	51.3	<1.0重量%
5	ジ-イソペンチルDL-マラミド (実施例2)	42.9	<0.4重量%
6	ジ-2-エチルヘキシルDL-マラミド (実施例3)	38.5	<0.1重量%

【0034】

表1のデータは、様々なN,N'-ジアルキルマラミドが水性組成物の表面張力を低下する能力を有することを例示する。実施例4～6は、炭素原子4～8個を有する分枝アルキル基を含むN,N'-ジアルキルマラミドはそれぞれ25の水中1重量%以下の濃度で52ダイン/cmより小さい平衡表面張力を示したことを実証する。N,N'-ジ-イソペンチルDL-マラミドおよびN,N'-ジ-2-エチルヘキシルDL-マラミドは水の平衡表面張力を低下するのに特に有効である。従って、炭素原子5～8個を有する分枝アルキル基を含む本発明のN,N'-ジアルキルマラミドは、水担持性のコーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、および電子工業用化学処方物を含めて、有機化合物を含有する水をベースとする組成物の表面張力を低下するのに最も好ましい。しかしながら、N,N'-ジアルキルマラミドの選定は究極的には応用に依存する。

【0035】

実施例7～8

ASTM D 1173-53に基づく手順を用いて、N,N'-ジ-イソ-ペンチルDL-マラミド(実施例2)およびN,N'-ジ-2-エチルヘキシルDL-マラミド(実施例3)の水溶液の起泡特性を調べた。この試験では、界面活性剤の0.1重量%の水性混合物を用意し、不溶の固形物を濾過除去し、そして炉液を、それと同じものが入っているガラス容器に高い位置にあるピペットから添加した。添加終了時に泡沫の高さ(『初期泡沫高さ』)を測定しまた空気-液体界面で泡沫が消散するのに必要な時間(『泡沫ゼロまでの時間』)を記録した。この試験では、様々な界面活性剤の起泡特性の間の比較が行われる。一般に、コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、および電子工業用化学処方物中では、泡沫は取り扱いを複雑にしたコーティングおよび印刷の欠陥を生じた農業用物質または電子工業用化学物質の施用を非効率的にする可能性があるので、起泡は好ましくない。

【0036】

比較例9～10

ASTM D 1173-53に基づく手順を用いて、代表的な2つの非イオン界面活性剤、商業的なノニルフェノール15モルエトキシレート界面活性剤および商業的なC₈アルキルグルコシド界面活性剤の0.1重量%溶液の起泡特性を調べた。

【0037】

実施例2および3のN,N'-ジアルキルマラミドに関する結果を表2に示す。コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、および電子工業用化学処方中に慣用の多くの界面活性剤を使用することの欠点は、これらの系に長持ちする泡沫が

10

20

30

40

50

なりの量形成されることである。このような応用に関して、界面活性剤はできるだけ僅かな泡沫を生じまた生じた泡沫が極めて迅速に消散することが好ましい。表2のデータは、本発明の化合物が極めて僅かな泡沫を生じまた生じた泡沫が極めて迅速に消散したことを示す。有機物を含有する水性の系の表面張力を低下する能力に加えて、N,N'-ジアルキルマラミド界面活性剤は、コーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用処方物、および電子工業用化学処方物中にこれを使用することに関して、好ましい起泡特性を有する。

【0038】

【表2】

表 2

実施例	界面活性剤	初期の泡沫 (cm)	5分後の 泡沫(cm)	泡沫ゼロ までの時間
7	ジイソペンチルDL-マラミド (実施例2)	1.4 cm	0	35秒
8	ジ-2-エチルヘキシルDL- マラミド (実施例3)	1.5 cm	0	~2秒
9	ノニルフェノール 15モル エトキシレート	5 cm	4 cm	>5分
10	C8 アルキルグルコシド	1.9 cm	1.0cm	37秒

【0039】

【産業上の応用に関する言及】

本発明は水をベースとするコーティング、インク、接着剤、ファウンテン溶液、農業用組成物、電子工業用クリーニング組成物およびフォトレジスト現像剤組成物中での平衡表面張力を低下するために好適な組成物を提供する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 9 D 7/12
 C 0 9 D 11/00
 C 0 9 D 201/00
 C 0 9 J 11/00
 C 0 9 J 201/00
 C 1 1 D 1/52
 C 1 1 D 3/26
 C 1 1 D 3/37

C 0 9 D 7/12
 C 0 9 D 11/00
 C 0 9 D 201/00
 C 0 9 J 11/00
 C 0 9 J 201/00
 C 1 1 D 1/52
 C 1 1 D 3/26
 C 1 1 D 3/37

(72)発明者 イングリッド・クリスティーナ・マイアー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 0 2 . アズベリー . ヴァリーステーションロード 1 2 9

(72)発明者 ケヴィン・ロドニー・ラーシーラ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 8 0 6 2 . マキュンジー . ペリウィンクルドライブ 7 3 2 0

(72)発明者 カロライン・ササーノ・スローン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 8 9 5 1 . クエーカータウン . スリーピイホロウロード 1 6 0
5

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 特開平 0 7 - 0 7 0 1 6 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 2 1 0 9 0 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 9 0 4 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 7 0 4 7 1 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 3 4 2 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

B05D 1/00- 7/26

B01F 17/00- 17/56

C09D 1/00- 10/00

C09D101/00-201/10

C09J 1/00- 5/00

C09J 9/00-201/10

A01N 1/00- 65/02

C07C 1/00-409/44

C11D 1/00- 19/00